

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-054131

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 8/10

(21)Application number : 09-206400

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 31.07.1997

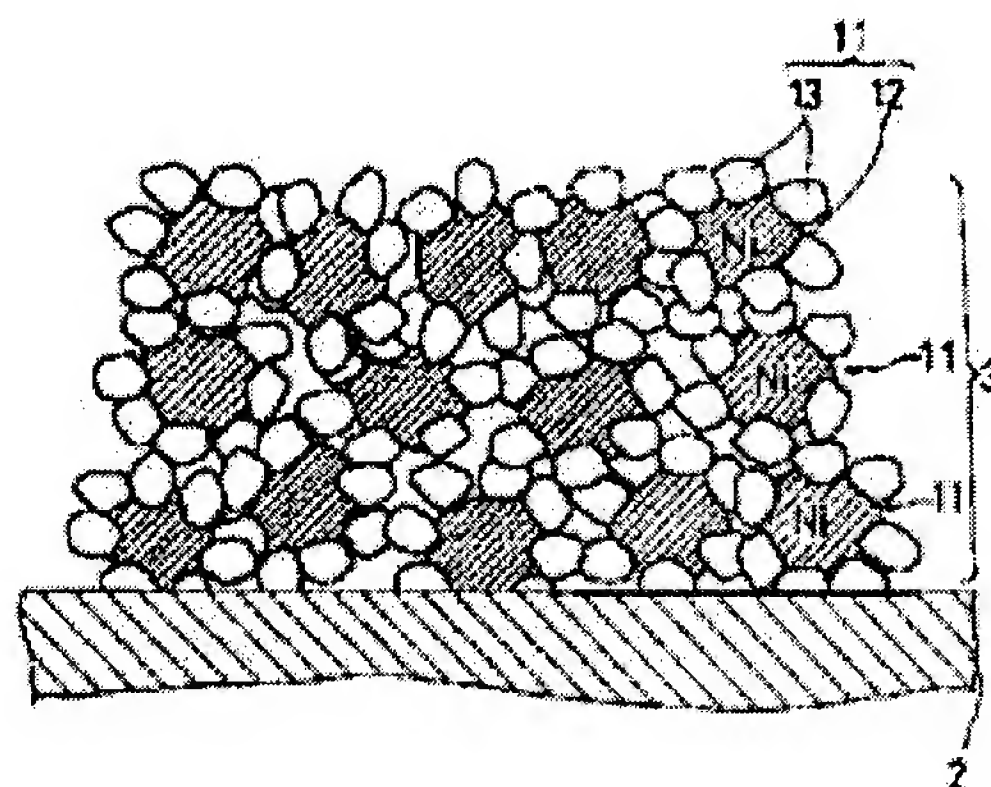
(72)Inventor : NAGATA MASAKATSU
ONO MIKIYUKI
MOCHIZUKI MASATAKA
IWAZAWA TSUTOMU
KANEDA NAMIKO

(54) FUEL CELL ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL, FILM FORMING METHOD THEREOF, AND FUEL ELECTRODE MATERIAL USED IN FILM FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a fuel cell electrode film, in which cohesion of nickel grains in a fuel electrode is prevented in a film formation time, a wide reaction field suppresses polarization, and fluctuation in characteristics is hardly caused.

SOLUTION: A fuel electrode is made of composite grains 11 in which mixed conductive grains serving as minor grains 13 adhere to the surfaces of minor grains 12 made of nickel or nickel alloy. In a fuel electrode 3 formed by film formation in which powder type material of the composite grains 11 is applied onto the surface of a base body 2 and sintered, growth of macrograins due to mutual cohesion between the major grains can be prevented as the mixed conductive bodies adhere to the surfaces of the nickel constituent major grains, so that in its texture structure, each of the grains remains possessing a diameter substantially equal to that of the material powder.



Therefore, a three-phase interface is widened, while an electron conductive path can be also secured as the mixed conductive minor grains on the surface of the nickel constituent major grain are provided with high electron conductivity, and consequently, high electron conductivity and high activity are provided while characteristic stability is maintained.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54131

(43)公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86
4/88
8/10

H 0 1 M 4/86
4/88
8/10

T
T

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-208400

(22)出願日 平成9年(1997) 7月31日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ
東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 永田 雅克

東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内

(72)発明者 小野 幹幸

東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内

(72)発明者 望月 正孝

東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内

(74)代理人 弁理士 三好 秀和 (外4名)

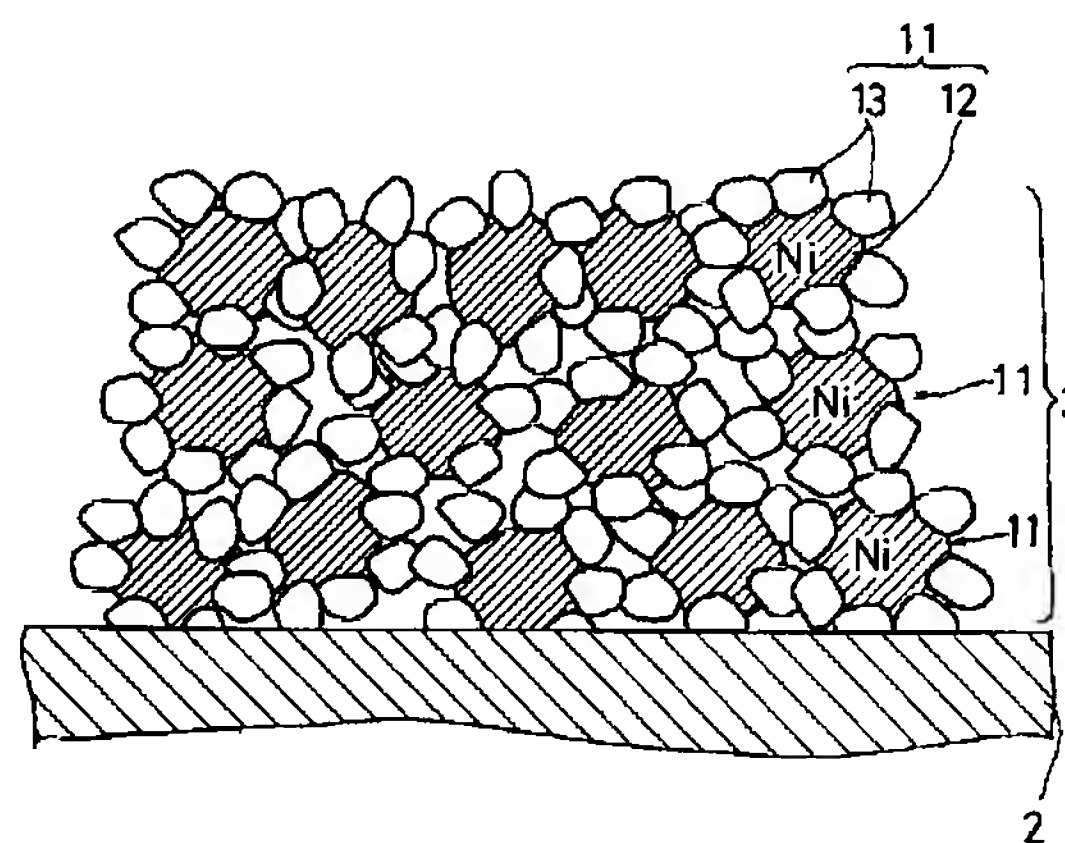
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の燃料電極、その成膜方法及びそれに用いる燃料電極材料

(57)【要約】

【課題】 燃料電極のニッケル粒子が成膜時に大粒子化せず、反応場が広くて分極が少なく、特性変化がない燃料電極が成膜できる。

【解決手段】 この発明の燃料電極は、ニッケル、ニッケル合金を母粒子12とし、混合伝導体粒子を子粒子13として母粒子の表面に付着させた複合粒子11を素材とすることにより、この複合粒子11の粉末材料を基体2の表面に塗布し、焼成することによって成膜された燃料電極3では、ニッケル成分母粒子の表面に混合伝導体が付着しているために母粒子同士が互にくっつき合って巨大粒子に成長することがなく、材料粉末とほぼ等しい粒径の粒子のままにとどまった組織構造をしている。したがって三相界面が広く、またニッケル成分母粒子の表面の混合伝導体の子粒子が高電子伝導性を有しているので電子伝導パスも確保することができ、高電子伝導性、高活性を有し、かつ特性を維持する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子を素材とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項2】 ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子と、イットリア安定化ジルコニア単一粒子との混合物を素材とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項3】 前記混合伝導体粒子は、サマリア、ガドリウムまたはイットリアをドーピングしたセリア粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項4】 ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子の粉末を基体表面に所定厚さに塗布し、焼成することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法。

【請求項5】 ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子と、イットリア安定化ジルコニア単一粒子との混合粉末を基体表面に所定厚さに塗布し、焼成することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法。

【請求項6】 前記混合伝導体粒子は、サマリア、ガドリウムまたはイットリアをドーピングしたセリア粒子であることを特徴とする請求項4または5に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法。

【請求項7】 ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子の粉末で成る固体電解質型燃料電池の燃料電極材料。

【請求項8】 ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子と、イットリア安定化ジルコニア単一粒子との混合粉末で成る固体電解質型燃料電池の燃料電極材料。

【請求項9】 前記混合伝導体粒子は、サマリア、ガドリウムまたはイットリアをドーピングしたセリア粒子であることを特徴とする請求項7または8に記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解質型燃料電池の燃料電極、その成膜方法及びそれに用いる燃料電極材料に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に固体電解質型燃料電池の一例として、円筒固体電解質型燃料電池は図6に示す構造のもの

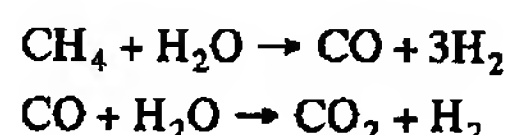
が提案されている。この固体電解質型燃料電池10では、外側の多孔質空気電極（カソード）1にストロンチウム添加ランタンマンガナイト、緻密な固体電解質2にイットリア安定化ジルコニア（YSZ）、多孔質燃料電極（アノード）3にニッケル・ジルコニア・サーメットのような燃料改質の触媒機能を有する材料が使用されている。また燃料電極3の内側に配置される燃料改質機能を持つ導電性フェルト4には、主にニッケル、白金、コバルト、パラジウム、ルテニウムなどの高電子伝導性を有すると共に燃料改質の触媒機能を有する物質で、フェルト状にしたものが用いられている。

【0003】そして燃料供給用導電性チューブ5にはその内部に供給されてくる燃料を導電性フェルト4に通過させ、かつ改質反応の触媒機能を有すると共に伝導性を有する物質としてSUS304、インコネル、ニッケル、白金、コバルト、パラジウムあるいはニッケルジルコニアサーメットを材料とし、多孔質のチューブ形状に仕上げたものが用いられている。

【0004】固体電解質型燃料電池10内の発電作用について説明すると、天然ガス、メタン、石炭ガス化ガスなどの燃料ガスを水蒸気と共に燃料供給用導電性チューブ5内に導入することにより、この燃料供給用導電性チューブ5の多孔質の管壁を通じて燃料ガスと水蒸気が導電性フェルト4内に均等に流れ込む。そしてこの部分において高温条件下、通常、650℃～1050℃の条件下で、燃料供給用導電性チューブ5及び導電性フェルト4の燃料改質の触媒機能により、次式の改質反応が発生する。

【0005】

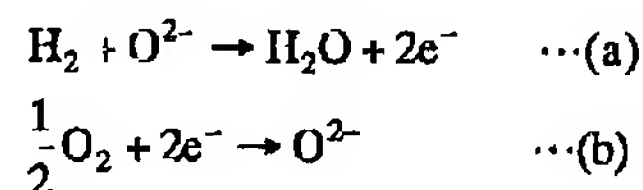
【化1】



この改質反応で発生する水素に対して、固体電解質2を介して対極する空気電極1と燃料電極3との部分で次の化2式の発電反応を起こし、遊離した電子 e^- を集電することによって発電力を得る。

【0006】

【化2】



つまり、燃料電極3においては化2(a)式に示すように、改質反応で生成された供給された水素が、固体電解質2から供給される酸素イオン O^{2-} と反応して水蒸気と電子を生成する。そして燃料電極3で生成された電子 e^- が導電性フェルト4と燃料供給用導電性チューブ5とを経て陰極6から外部回路に回り、陽極7を経て空気電極1に到達すると、この空気電極1において、化2

(b)式に示すように空気中の酸素と反応して酸素イオン O^{2-} を生成し、これが固体電解質2に放出され、燃料電極3側に到達して化2(a)式の反応に供されるのである。

【0007】このような発電機構において、上記の改質反応を有効に起こさせるためには、導電性フェルト4と燃料供給用導電性チューブ5の材料に改質触媒機能を有するものを選択しなければならず、一般的にはニッケル金属、あるいはニッケルを主体とする合金やセラミック材が用いられている。

【0008】また燃料電極3は燃料ガス及び改質反応で生じた水素と、改質触媒材であるニッケルと、酸化物イオン伝導体であるYSZとが同時に接触する三相界面を多くし、かつこの燃料電極3に放出される電子の伝導性に優れた素材として多孔質のニッケルあるいはニッケル合金、あるいはニッケルジルコニアサーメットが用いられている。

【0009】そして従来、このような固体電解質型燃料電池における燃料電極3の部分は、空気電極1と固体電解質2とで形成されている基体の内部に燃料電極素材となるニッケル ニッケル合金あるいはニッケルジルコニアサーメットの粉末をスラリーコートし、焼成することによって成膜していた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、このような従来の固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法では、燃料電極3の組織構造が、図7に示すように焼成前には微粒子として分散しているが(同図(a))、焼成後にはニッケル粒子成分同士がくっつき合って巨大粒子に成長していて(同図(b))、三相界面の面積が小さくなって優れた分極特性が得られない問題点があった。

【0011】本発明はこのような従来の問題点に鑑みてなされたもので、高電子伝導性、高活性を有する固体電解質型燃料電池の燃料電極、その成膜方法及びそれに用いる燃料電極材料を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極は、ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として母粒子の表面に付着させた複合粒子を素材とするものである。

【0013】請求項2の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極は、ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子と、イットリア安定化ジルコニア単一粒子との混合物を素材とするものである。

【0014】請求項3の発明は、請求項1または2の固体電解質型燃料電池の燃料電極において、混合伝導体粒子として、サマリア、ガドリウムまたはイットリアをドー

プしたセリア粒子を用いたものである。

【0015】この請求項1～3の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極では、ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として母粒子の表面に付着させた複合粒子またはこれとイットリア安定化ジルコニア単一粒子との混合物を素材としたので、この複合粒子の粉末材料を基体の表面に塗布し、焼成することによって成膜された燃料電極では、ニッケルまたはコバルト成分母粒子の表面に混合伝導体が付着しているために母粒子同士が互にくっつき合って巨大粒子に成長することがなく、材料粉末とほぼ等しい粒径の粒子のままにとどまっている組織構造をなす。したがって三相界面が広く、またニッケルまたはコバルト成分母粒子の表面の混合伝導体の子粒子が高電子伝導性を有しているので電子伝導パスも確保することができ、高電子伝導性、高活性を有する。

【0016】請求項4の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法は、ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として母粒子の表面に付着させた複合粒子の粉末を基体表面に所定厚さに塗布し、焼成するものである。

【0017】請求項5の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法は、ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子と、イットリア安定化ジルコニア単一粒子との混合粉末を基体表面に所定厚さに塗布し、焼成するものである。

【0018】請求項6の発明は、請求項4または5の固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法において、混合伝導体粒子として、サマリア、ガドリウムまたはイットリアをドーピングしたセリア粒子を用いたものである。

【0019】請求項4～6の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法では、ニッケルまたはコバルト成分母粒子の表面に混合伝導体が付着しているために母粒子同士が互にくっつき合って巨大粒子に成長することがなく、材料粉末とほぼ等しい粒径の粒子のままにとどまっている組織構造をなす燃料電極を成膜することができ、高電子伝導性、高活性を有する燃料電極を成膜することができる。

【0020】請求項7の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極材料は、ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として母粒子の表面に付着させた複合粒子の粉末である。

【0021】請求項8の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極材料は、ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として前記母粒子の表面に付着させた複合粒子

と、イットリア安定化ジルコニア単一粒子との混合粉末である。

【0022】請求項9の発明は、請求項7または8の固体電解質型燃料電池の燃料電極材料において、混合伝導体粒子として、サマリア、ガドリアまたはイットリアをドーピングしたセリア粒子を用いたものである。

【0023】請求項7～9の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極材料では、この燃料電極粉末材料を基体表面に所定厚さに塗布し、焼成することにより、高電子伝導性、高活性を有する燃料電極を成膜することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図に基づいて詳説する。図1は、本発明の1つの実施の形態の燃料電極材料であるニッケル・混合伝導体複合粒子11の構造を示しており、ニッケルまたは酸化ニッケルのようなニッケル合金、あるいはコバルトまたは酸化コバルトのようなコバルト合金の粉末粒子を母粒子12とし、表面改質処理によってその表面にサマリアをドーピングしたセリア(CeO_2)_{0.8}($\text{SmO}_{1.5}$)_{0.2}、ガドリアをドーピングしたセリア(CeO_2)_{0.8}($\text{GdO}_{1.5}$)_{0.2}またはイットリアをドーピングしたセリア(CeO_2)_{0.8}($\text{YO}_{1.5}$)_{0.2}のセラミックス粉末を子粒子13として付着させた構造である。

【0025】ニッケル母粒子12は平均粒径が3～10ミクロンであり、その表面に付着させる混合伝導体子粒子13の平均粒径もニッケル母粒子12とほぼ同じか、それよりも小さいものとする。

【0026】この燃料電極材料の複合粒子11の粉末の製造には、ニッケル母粒子12の粉末に対して高速気流中衝撃法によって物理的に混合伝導体子粒子13の粉末を付着させる方法が採用される。そしてこのニッケル・混合伝導体複合粒子11におけるニッケル母粒子12と混合伝導体子粒子13との存在比は、重量比にしてNi：混合伝導体=80：20である。

【0027】上記構造の燃料電極材料となる複合粒子11の粉末を用いて燃料電極を成膜するには、次の方法をとる。つまり図2に示すように、複合粒子11の粉末をバインダとしてベンゼンのような芳香族炭化水素系溶剤、ジフェニールエーテルのようなエーテル系溶剤と重量比で1：3程度に混合してスラリーとし、これを平板形燃料電池であれば空気電極1と固体電解質2との平板基体の表面に、また円筒形燃料電池であれば空気電極1と固体電解質2との円筒基体の内周面または外周面に所定の厚さでコートし、乾燥させた後に約1400℃の高温で焼成し、50～100ミクロン厚の燃料電極3を成膜するのである。

【0028】このようにして燃料電極3を成膜した燃料電池では、燃料電極3が図3に示すようにして燃料改質、電子伝導作用を果たす。すなわち、混合伝導体の子

粒子13は電子 e^- に対しても酸化物イオン O^{2-} に対しても高い伝導性を示すので、固体電解質2のYSZとニッケルNiと燃料ガスとの接触点だけでなく、混合伝導体子粒子13とニッケル母粒子12と燃料ガスとの接触点も三相界面となり、三相界面のトータル面積が広くなり、かつ混合伝導体粒子表面でも三相界面で起こる反応が行われるので改質反応を活性化することができる。その上、燃料電極3の焼成に際して、複合粒子11において融点の低いニッケル母粒子12が高融点のセラミックスである子粒子13に覆われているために、従来のように隣接するニッケル粒子同士がくっつき合って融合し、反応場の減少に起因する分極が増加するということがなく、この点でも三相界面のトータル面積を維持することができ、改質反応を低下させることがない。

【0029】次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。第1の実施の形態ではニッケル等の母粒子12に混合伝導体子粒子13を付着させて表面改質した複合粒子11を単独に用いて燃料電極3を成膜したが、第2の実施の形態は図4に示すように第1の実施の形態と同様の複合粒子11の粉末とイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の単一粒子15の粉末とを適宜に混合した混合粉末を燃料電極材料とし、これを第1の実施の形態と同様の方法で固体電解質2の表面に成膜することを特徴とする。混合粉末の配合比は、ニッケル母粒子：YSZ子粒子=1～9：9～1の範囲で任意に調整することができる。

【0030】

【実施例】次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0031】＜実施例1＞平均粒径5ミクロンの酸化ニッケル粉末に表面改質処理材として平均粒径0.5ミクロンのサマリアをドーピングしたセリアの粉末を重量比にして80：20で添加して、高速気流中衝撃法によって燃料電極用複合粒子粉末を得た。

【0032】そしてこの複合粒子粉末に、バインダを重量比で1：2程度に混合してスラリーとし、空気電極と固体電解質との円筒基体(外径12mm)に約50ミクロンの厚さでコートし、乾燥させた後に1400℃の高温で12時間焼成し、約50ミクロン厚の燃料電極を成膜した。

【0033】このようにして燃料電極を成膜した燃料電池基体における燃料電極の組織構造を観察したが、図2に示すようにニッケル母粒子12が隣接する母粒子とくっつき合うことがなく、個々の母粒子12が混合伝導体子粒子13によって表面を覆われた構造であった。

【0034】そしてこの燃料電池基体を用いて組み立てた円筒固体電解質型燃料電池の発電特性を調べたところ、従来の燃料電極のニッケル粒子が大粒子化したものと比べて寿命特性の点で優れていた。

【0035】＜実施例2＞実施例1と同じ燃料電極材料粉末を用いて、空気電極と固体電解質との平板形基体

(厚さ600ミクロン)に約60ミクロンの厚さでスラリーコートし、乾燥させた後に1400℃の高温で12時間焼成し、約50ミクロン厚の燃料電極を成膜して平板形燃料電池基体を得た。

【0036】燃料電極の組織構造を観察したが、実施例1と同様にニッケル母粒子が隣接する母粒子とくっつき合うことがなく、個々の母粒子が混合伝導体子粒子によって表面を覆われた構造であった。

【0037】そしてこの平板形燃料電池基体を用いて組み立てた平板形固体電解質型燃料電池の発電特性を調べたところ、従来の燃料電極のニッケル粒子が大粒子化したものと比べて寿命性能の点で優れていた。

【0038】＜実施例3＞実施例1と同じ複合粒子の粉末と平均粒径5ミクロンのYSZ単一粒子の粉末とを1:1の配合比で混合した粉末に、バインダを重量比で1:2程度に混合してスラリーとし、空気電極と固体電解質との円筒基体(外径12mm)に約50ミクロンの厚さでコートし、乾燥させた後に1400℃の高温で12時間焼成し、約50ミクロン厚の燃料電極を成膜した。

【0039】このようにして燃料電極を成膜した燃料電池基体における燃料電極の組織構造を観察したが、図5に示すようにニッケル複合粒子11とYSZ粒子15とがよく分散し、またニッケル粒子12が隣接する母粒子とくっつき合うことがなく、個々のニッケル粒子12が混合伝導体子粒子13によって表面を覆われた構造であった。

【0040】またこの燃料電池基体を用いて組み立てた円筒固体電解質型燃料電池の発電特性は、従来の燃料電極のニッケル粒子が大粒子化したものと比べて寿命特性の点で優れていた。

【0041】

【発明の効果】以上のように、請求項1～3の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極によれば、ニッケル、ニッケル合金、コバルト若しくはコバルト合金粒子を母粒子とし、混合伝導体粒子を子粒子として母粒子の表面に付着させた複合粒子、またはこの複合粒子とYSZ単一粒子との混合物を素材としたので、この複合粒子または混合物の粉末材料を基体の表面に塗布し、焼成することによって成膜された燃料電極では、ニッケルまたはコバルト成分の母粒子の表面に混合伝導体が付着しているた

めに母粒子同士が互にくっつき合って巨大粒子に成長することがなく、材料粉末とほぼ等しい粒径の粒子のままにとどまっている組織構造となり、三相界面が広く、またニッケルまたはコバルト成分の母粒子の表面に付着している混合伝導体の子粒子が高電子伝導性を有しているので電子伝導パスも確保することができ、高電子伝導性、高活性を有する。

【0042】請求項4～6の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極成膜方法によれば、ニッケルまたはコバルト成分母粒子の表面に混合伝導体が付着しているために母粒子同士が互にくっつき合って巨大粒子に成長することがなく、材料粉末とほぼ等しい粒径の粒子のままにとどまっている組織構造をなす燃料電極を成膜することができ、高電子伝導性、高活性を維持する燃料電極を成膜することができる。

【0043】請求項7～9の発明の固体電解質型燃料電池の燃料電極材料によれば、この燃料電極粉末材料を基体表面に所定厚さに塗布し、焼成することにより、高電子伝導性、高活性を有する燃料電極を成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1つの実施の形態の燃料電極材料の構造を示す断面図。

【図2】本発明の1つの実施の形態の燃料電極の成膜状態を示す断面図。

【図3】本発明の1つの実施の形態の燃料電極の作用を示す断面図。

【図4】本発明の他の実施の形態の燃料電極材料の構造を示す断面図。

【図5】本発明の他の実施の形態の燃料電極の成膜状態を示す断面図。

【図6】一般的な円筒固体電解質型燃料電池の断面図。

【図7】従来例の燃料電極の成膜方法を示す断面図。

【符号の説明】

2 固体電解質

3 燃料電極

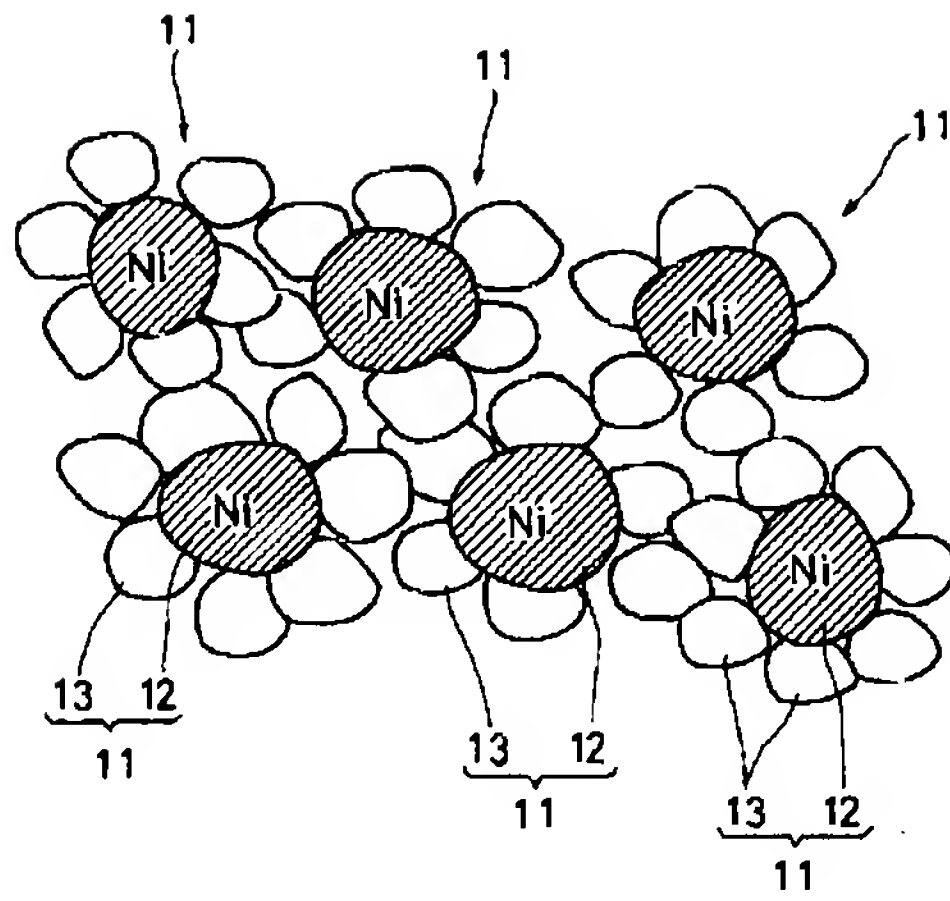
11 複合粒子

12 母粒子

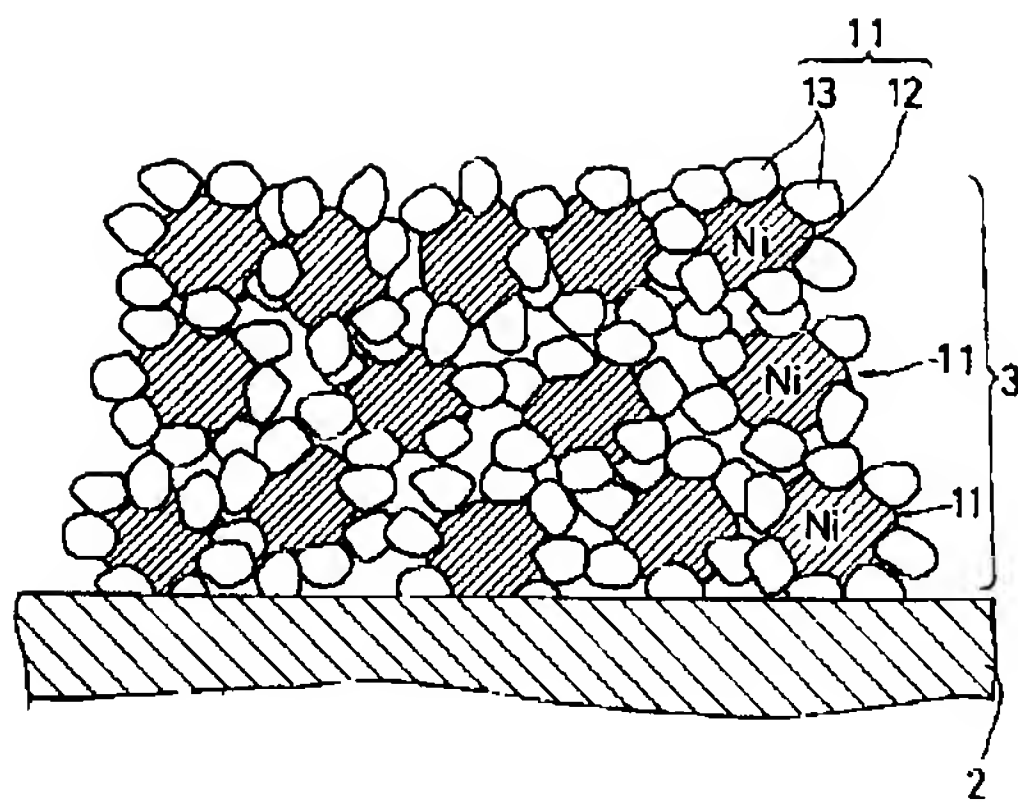
13 子粒子

15 YSZ単一粒子

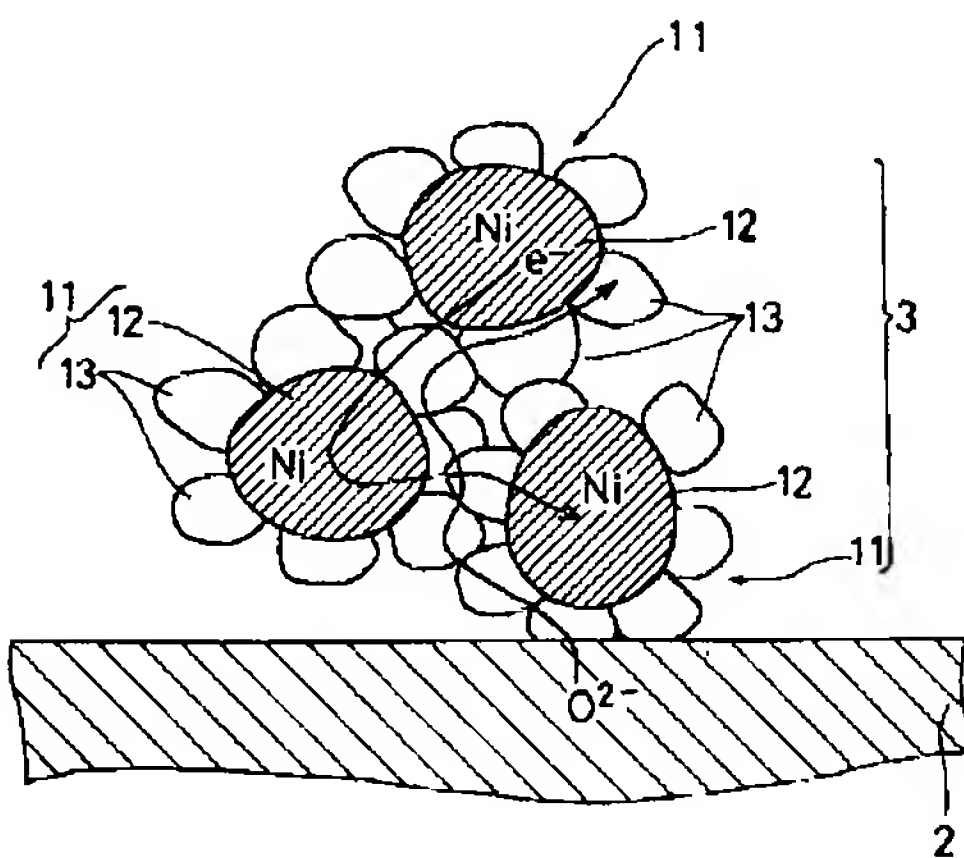
【図1】



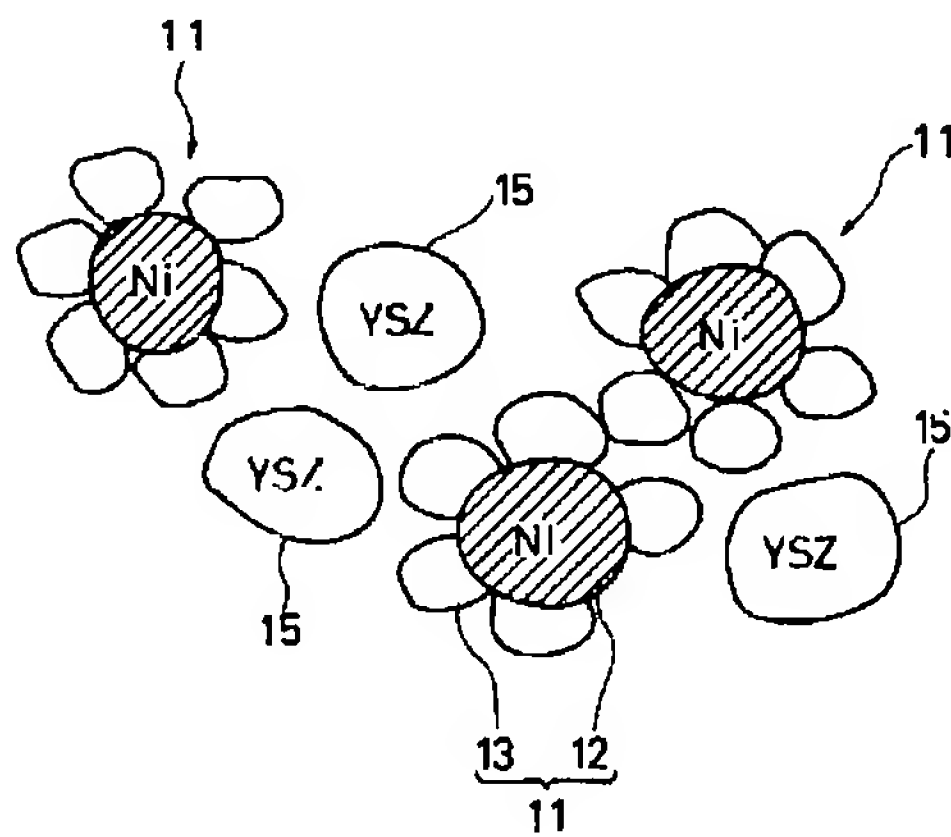
【図2】



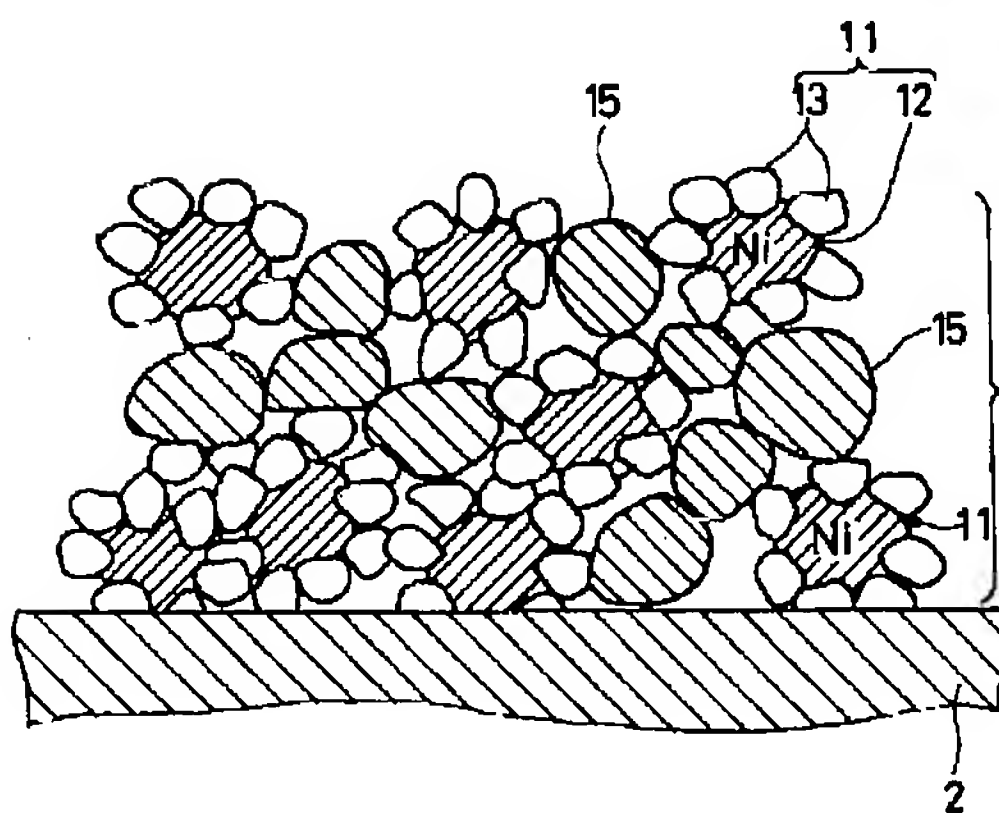
【図3】



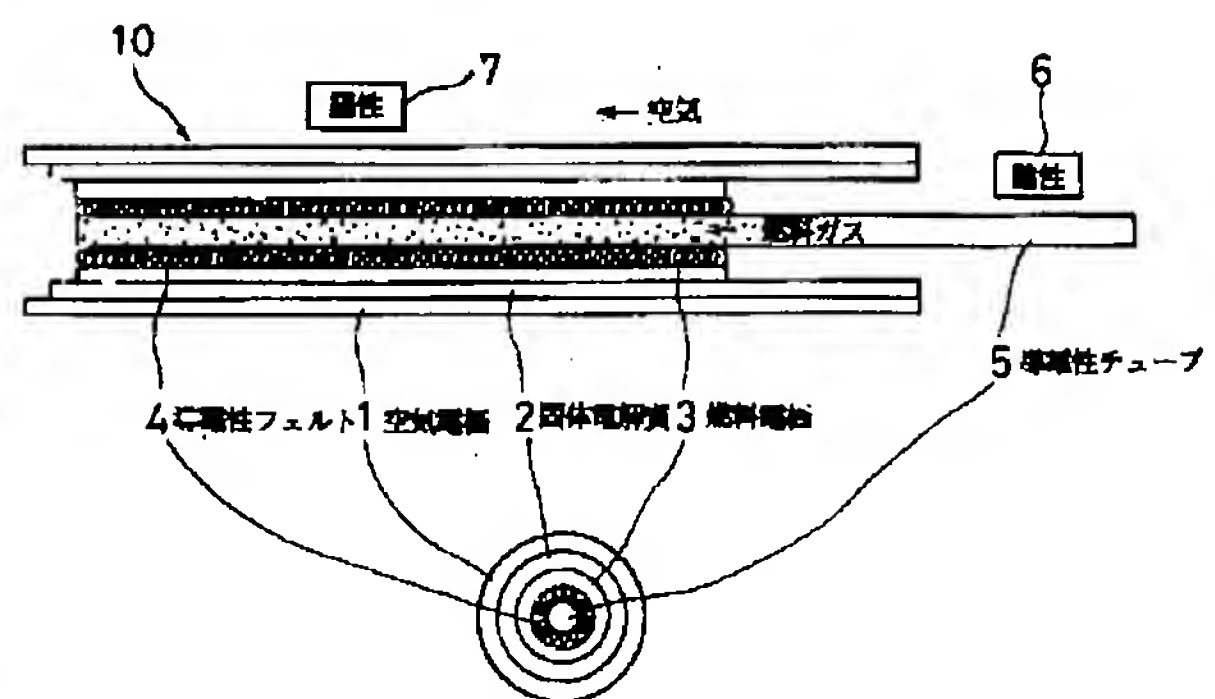
【図4】



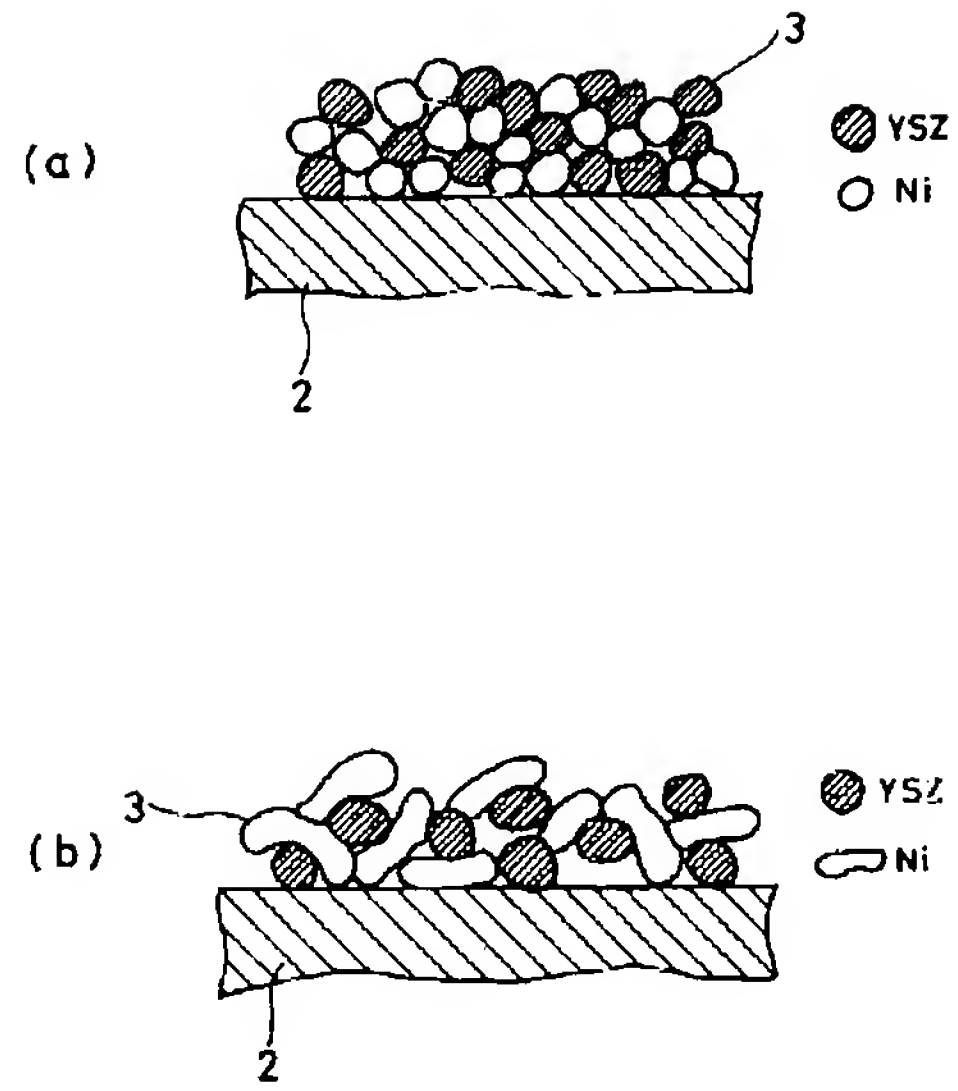
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 岩澤 力
東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内

(72)発明者 兼田 波子
東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内